

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-181651

(43)Date of publication of application : 29.06.1992

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 2/18

(21)Application number : 02-309571

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 14.11.1990

(72)Inventor : HIGUCHI HIROYUKI

SHINOMURA TOSHIHIKO

MATSUSHITA KIICHIRO

EZOE MINORU

## (54) MANUFACTURE OF SEPARATOR FOR BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily manufacture a separator without using a solvent by extending a laminated film with a high-melting point resin layer and a low-melting point resin layer at a low temperature under a specific temperature condition, then extending it at a high temperature under a specific temperature condition to make it porous.

CONSTITUTION: A laminated film with a high-melting point resin layer and a low-melting point resin layer (with the melting point  $T_{mb}^{\circ}\text{C}$ ) is extended on one axis in the low-temperature range from  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $(T_{mb}-30)^{\circ}\text{C}$ , then this extended film is extended in the same direction as the above low-temperature extension in the high-temperature range from  $(T_{mb}-30)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_{mb}-2)^{\circ}\text{C}$  to make it porous. The laminated film is made porous by the low-temperature extension and high-temperature extension, no solvent is used in its manufacture, no adverse effect is given to the production site and the earth environment, and a separator for a battery can easily be manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

출원번호: 2001-11-21  
출원인: (주)한국전자통신연구원  
발명자: 김기현, 박정호, 이철우  
출원일자: 2001.11.21  
출원일자: 2001.11.21  
출원일자: 2001.11.21

출원번호: 2001-11-21  
출원인: (주)한국전자통신연구원  
발명자: 김기현, 박정호, 이철우  
출원일자: 2001.11.21  
출원일자: 2001.11.21  
출원일자: 2001.11.21

출원번호: 2001-11-21  
출원인: (주)한국전자통신연구원  
발명자: 김기현, 박정호, 이철우  
출원일자: 2001.11.21  
출원일자: 2001.11.21  
출원일자: 2001.11.21

출원번호: 2001-11-21  
출원인: (주)한국전자통신연구원  
발명자: 김기현, 박정호, 이철우  
출원일자: 2001.11.21  
출원일자: 2001.11.21  
출원일자: 2001.11.21

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-181651

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 2/16

2/18

識別記号

P  
L  
Z

庁内整理番号

7179-4K  
7179-4K  
7179-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)6月29日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 電池用セパレータの製造法

⑯ 特 願 平2-309571

⑰ 出 願 平2(1990)11月14日

⑱ 発 明 者	樋 口	浩 之	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	篠 村	俊 彦	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	松 下	喜 一 郎	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	江 副	実	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑰ 出 願 人	日東電工株式会社			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

電池用セパレータの製造法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 高融点樹脂層と低融点樹脂層(この層の融点を $T_{mb}$ ℃とする)を有する積層フィルムを、 $-20$ ℃ $\sim(T_{mb}-30)$ ℃の低温度領域で1軸延伸し、次にこの延伸フィルムを $(T_{mb}-30)$ ℃ $\sim(T_{mb}-2)$ ℃の高温度領域において前記低温延伸と同一方向に延伸することにより多孔質化せしめることを特徴とする電池用セパレータの製造法。

(2) 積層フィルムを $(T_{mb}-30)$ ℃ $\sim(T_{mb}-2)$ ℃の温度でアニーリングした後延伸に供する請求項1記載の電池用セパレータの製造法。

(3) 高融点樹脂層が融点 $150$ ℃以上のポリプロピレンから成り、低融点樹脂層が融点 $100\sim140$ ℃のポリエチレンから成る積層フィルムを用いる請求項1または2記載の電池用セパレータの製造法。

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は融点の異なる少なくとも二つの樹脂層から成る電池用セパレータの新規な製造法に関する。

(従来技術)

近年、高起電力、高エネルギー、自己放電の少なさ等からリチウム電池が注目されている。

リチウム電池としては、例えば、負極を金属リチウム、リチウムとアルミニウム等の金属との合金、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸着またはインターカレーションにより吸蔵する能力を有する有機材料、あるいはリチウムイオンをドーピングした導電性高分子で形成したもの等が知られている。

そして、このリチウム電池は電極構成材料としての金属リチウムが強い反応性を有し、また、1、2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチロラクトン等の有機溶媒に $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 等を電解質として溶解した液を電解液としているので

、外部短絡、正極・負極の誤接続等により異常電流が流れた場合、これに伴って内部温度が著しく上昇し、遂には火災や破裂という重大事故を引き起こす危険性がある。

かような危険を回避するため、セパレータとして約80～150℃の温度において予め決定した長さおよび幅の寸法を実質的に保持しつつ、実質的に無孔性のフィルムに変成する多孔質樹脂層と、上記温度よりも少なくとも10℃高い温度において予め決定した長さおよび幅の寸法を実質的に保持し且つ多孔質構造を維持する多孔質樹脂層を有する積層フィルムを使用することが提案されている（特開昭62-10857号公報）。

このセパレータは正常通電時には正極と負極の間に位置してこれら両極の短絡を防止すると共に、その多孔質構造により両極間の電気抵抗を小さくして通電を容易にする。そして、異常電流により内部温度が上昇した場合には、一方の層が約80～150℃の温度で熔融して無孔構造となることにより、その電気抵抗が急激に増大して電流が遮断

されて過度の温度上昇が抑制され、火災や破裂の危険が回避されるというものである。

このように温度の異常上昇があった場合、電気抵抗の増大により電流を遮断し、火災、破裂を回避することにより電池の安全を確保する機能を一般にシャットダウン（shut-down）特性（以下、SD特性と称す）と呼び、リチウム電池用セパレータ等には必須の特性である。

（発明が解決しようとする課題）

ところで、上記公開公報には電池用セパレータの製造法として、樹脂に充填材または可塑剤を混合した層と、該樹脂とは融点の異なる樹脂に充填材または可塑剤を混合した層から成る積層フィルムを成形し、次いでこの積層フィルムを樹脂を溶解しないが、充填材、可塑剤を溶解する溶媒中に浸漬することによりフィルム中から充填材、可塑剤を抽出除去することにより多孔質化せしめる方法が開示されている。なお、充填材としてはカーボン、石炭、黒鉛、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ホウ素、チタニウム等が

、可塑剤としては有機エステル、エポキシ化合物、炭化水素物質、等が用いられる。

しかしながら、この方法は溶媒を用いるので、その蒸発揮散が不可避的であり製造現場の環境の悪化は無論のこと、地球環境への影響も懸念される。また、充填材や可塑剤の完全除去は困難であり、残存によるセパレータ特性が悪化する恐れもある。

従って、本発明は溶媒を使用することなく積層多孔質構造を有する電池用セパレータを容易に製造することのできる新規な製法を提供することを目的とするものである。

（課題を解決するための手段）

本発明者は従来技術の有する上記問題を解決するため、鋭意研究の結果、融点の異なる樹脂を主成分とする少なくとも二つの樹脂層から成る積層フィルムを特定温度条件で低温延伸し、次いで特定温度条件で高温延伸することにより、これらの樹脂層が各々多孔質化され、しかも優れたSD特性を示す電池用セパレータが得られることを見い

出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係る電池用セパレータの製造法は、高融点樹脂層と低融点樹脂層（この層の融点を $T_{mb}$ ℃とする）を有する積層フィルムを、 $-20$ ℃～ $(T_{mb}-30)$ ℃の低温度領域で1軸延伸し、次にこの延伸フィルムを $(T_{mb}-30)$ ℃～ $(T_{mb}-2)$ ℃の高温度領域において前記低温延伸と同一方向に延伸することにより多孔質化せしめることを特徴とするものである。

本発明において用いられる積層フィルムは高融点樹脂層と低融点樹脂層を有するものである。これら樹脂層は融点が異なるものであれば、その材質は同質或いは異質のいずれであっても良い。

ここで融点が異なるとは高融点樹脂層と低融点樹脂層の融点の差が5℃以上好ましくは10℃以上であることを意味する。融点差がこれよりも小さい樹脂を用いて製造された電池用セパレータは、異常電流により電池の内部温度が上昇した場合、低融点樹脂層が熔融すると間もなく高融点樹脂層も熔融してしまいセパレータのフィルム形状乃至

シート形状が保持されず、従って、SD特性も発揮されなくなるので好ましくない。

本発明に用いられる積層フィルムは上記した如く少なくとも一つの高融点樹脂層と、少なくとも一つの低融点樹脂層を有するものであり、その具体例としては(a)1つの高融点樹脂層と1つの低融点樹脂層から成る積層フィルム、(b)1つの高融点樹脂層とその両面に低融点樹脂層を設けた積層フィルム、(c)1つの低融点樹脂層の両面に高融点樹脂層を設けた積層フィルム、(d)高融点樹脂層-低融点樹脂層-高融点樹脂層-低融点樹脂層のように融点の異なる樹脂層が交互に配置された積層フィルム等を挙げることができる。

そして、これら高融点樹脂層および低融点樹脂層はポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン、エチレン-プロピレン共重合体のようなポリオレフィンやエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を主成分として形成される。

電池における好ましいSD特性発現温度は電池

に応じて異なり、従って、積層フィルムの各層の融点はSD特性発現温度に合わせることになる。例えば、リチウム電池の場合、現時点ではSD特性発現温度約100～140℃が好ましいと認識されているので、低融点樹脂層の融点を約100～140℃とし、高融点樹脂層の融点を低融点樹脂層のそれよりも5℃以上高く好ましくは10℃以上高くする。

かような積層フィルムは例えば既に公知の共押出成形法等により容易に成形できる。

共押出成形法を採用する際の押出温度(ダイス温度)は特に限定されるわけではないが、作業性の点から高融点樹脂の融点(この温度を $T_{ma}$ ℃とする)よりも約10～150℃高い温度、即ち、( $T_{ma} + 10$ )℃～( $T_{ma} + 150$ )℃の間で行うのが好ましい。

そして、押出後にドラフト比、即ち、フィルムの巻取速度を樹脂の押出速度で除した値が10～400好ましくは20～200の範囲で、巻取速度が約2～400m/min、好ましくは10～200m

/minになるように芯体上に巻取ることにより長尺の積層フィルムが得られる。

本発明の方法においては、この積層フィルムを低温延伸するが、この延伸に先立ち、該フィルムを( $T_{mb} - 30$ )℃～( $T_{mb} - 2$ )℃の温度領域で所定時間(通常、数秒～数時間)加熱するアニーリングを施すことができる。このアニーリングを施すことにより、後に行われる二つの延伸を経て得られる多孔質フィルムの空孔率を大きなものとすることができる場合がある。

上記積層フィルムあるいはアニーリングを施した積層フィルムは、先ず、-20℃～( $T_{mb} - 30$ )℃の低温領域において、ロール延伸、テンター延伸等の方法で1軸方向に延伸される。この際の温度が低過ぎる場合はフィルムの破断が起こり易くて延伸が困難であり、温度が高過ぎると次の工程での高温延伸を行っても目的とする多孔質化されたセパレータを得ることができないので、いずれも好ましくない。

また、この低温延伸時の延伸率は、通常5～15

0%、好ましくは20～100%であり、延伸速度は通常100～1000%/minである。なお、この延伸率は、積層フィルムの延伸前の長さ $L_0$ と低温延伸後の長さ $L_1$ を用い、下記式(1)により算出した値である。

$$\text{延伸率}(\%) = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \dots (1)$$

本発明の方法では、この低温延伸の後に( $T_{mb} - 30$ )℃～( $T_{mb} - 2$ )℃の高温領域において低温延伸時の延伸方向と同一方向に1軸延伸を行う。この高温延伸により、低温延伸時に積層フィルムに生じた極微細孔が拡大されて空孔率が増大される。高温延伸時の温度が低過ぎると空孔率の増加が達成できず、高過ぎると低融点樹脂が溶融し、抵抗値の高いものしか得られないので、好ましくない。

この高温延伸も低温延伸と同じくロール延伸、テンター延伸等により行うことができる。また、高温延伸時の延伸率は、通常、10～600%、好ましくは20～300%であり、延伸速度は通常10～400%/minである。なお、この延伸率は、低

高温延伸済み積層フィルムの長さ（即ち、高温延伸前の長さ） $l_1$ と高温延伸後の長さ $l_2$ を用い、低温延伸前の積層フィルムの長さ $l_0$ を基準として下記式（Ⅱ）により算出した値である。

$$\text{延伸率（％）} = \frac{l_2 - l_1}{l_0} \times 100 \quad \cdots (Ⅱ)$$

上記低温延伸および高温延伸を順次施して得られるセバレータは延伸歪みを内蔵することがあり、その除去のため、高温延伸後にセバレータを緊張状態あるいは緩和状態に保ち、所定温度、通常は該高温延伸時とほぼ同温度に加熱する（この加熱をヒートセットと称す）ことができる。この歪み除去のための加熱時間は、温度、セバレータに残存する歪み量等に応じて設定するが、通常、2秒～10分である。

かような本発明の方法によって得られる電池用セバレータは、高融点樹脂層と低融点樹脂層を有する積層体であり、これらの層がいずれも多孔質化されている。このセバレータの多孔質構造は、例えば、電子顕微鏡観察（倍率約5000～40000倍）によって確認でき、その孔径および空孔率は製

造条件によって変わり得るが、通常、孔径は約0.02～1 $\mu\text{m}$ 、空孔率は約20～60％である。また、有機電解液中で測定した電気抵抗は通常約10～30 $\Omega \cdot \text{cm}$ である。

本発明によって得られるセバレータを組み込んだ電池はその使用時に異常電流により内部温度が上昇すると、セバレータの低融点樹脂層が熔融して無孔構造となり、一方、高融点樹脂層はその融点までは熔融すること無くセバレータ形状を保持する支持体として機能する。そして、低融点樹脂層の熔融無孔化により、電気抵抗が急激に増大して電流が遮断され、そのために過度の温度上昇が抑制されて安全が確保される。

本発明によって得られるセバレータの安全性についてより具体的に説明する。室温付近で有機電解液（電導度約 $10^{-1} \text{mS/cm}$ ）中にて測定したリチウム電池用セバレータの電気抵抗は、一般に、厚さ25 $\mu\text{m}$ で約 $10^1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。

そして、異常電流による過度の温度上昇を抑制するため、電流を遮断するには電気抵抗値が室温

付近の値よりも少なくとも2桁乃至3桁以上増大する必要があると認識されている。

本発明者がこの発明の方法によって得られるセバレータについて試験したところ、該セバレータの室温付近での電気抵抗は厚さ25 $\mu\text{m}$ で約 $10^1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であるが、低融点樹脂層の融点 $T_{mb}$ ℃よりも高い温度では約 $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となり、4桁から5桁の抵抗増加を示すことが判明した。そして、この増大した電気抵抗値は約150℃以上の温度まで維持されることも判明した。この大きな抵抗増加はこのセバレータの電流遮断機能、即ち、SD特性が優れていること、およびこのセバレータを組み込んだ電池の安全性が優れていることを示すものである。

なお、本発明によって得られるセバレータは電解液に対する濡れ性を向上させるため、コロナ放電処理、界面活性剤含浸・乾燥処理、親水性モノマーのグラフト重合処理等の親水化処理を施して電池に組み込んでも良い。

（発明の効果）

本発明は上記のように構成され、低温延伸および高温延伸により積層フィルムを多孔質化するようにしたので、製造に際し溶媒を使用することが無く、製造現場および地球環境に悪影響を及ぼすことなく、また容易に電池用セバレータを製造し得る利点がある。

（実施例）

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

MIが3、融点が167℃のPPと、MIが0.3、融点が134℃のPEを押出温度230℃で共押出しし、2層構造の積層フィルムを得る。積層フィルムにおけるPE層の厚さは13 $\mu\text{m}$ 、PP層の厚さは15 $\mu\text{m}$ であった。

この積層フィルムを温度115℃で5分間加熱しアニーリングを施した後、温度25℃で長尺方向に延伸率が20％になるように1軸延伸し、次いで、温度125℃で前記方向と同方向に延伸率が90％になるように1軸延伸してセバレータを得た。

このセバレータの厚さは23 $\mu$ mであり、平均孔径は0.072 $\mu$ m、空孔率は35%、25℃における電気抵抗は14.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

また、そのSD特性は第1図に示すとおりであった。第1図から判るように、このセバレータは温度130℃付近で抵抗値が4～5桁急激に増大し(抵抗値が急激に増大し始めるときの温度を「SD開始温度」と称す)、この大きな抵抗値が維持され、そして167℃付近から抵抗値が減少する(抵抗値が減少し始めるときの温度を「耐熱温度」と称す)。

温度130℃付近での抵抗値の急激な増大は、多孔質PE層が熔融したために生ずる現象であり、この抵抗増大現象および増大した抵抗値が167℃付近まで維持されることから、このセバレータが優れたSD特性を有することが理解できる。また、167℃付近から抵抗値が減少するのはPP層も熔融し、セバレータとしての形状を維持しなくなったために生ずる現象である。

なお、使用した樹脂のMI、融点およびセバレー

タ特性は下記要領により測定した。

(MI)

JIS K 7210に規定される方法により測定する。

(融点)

積層フィルムを形成するのに用いた樹脂を温度230℃で5分間加熱して熔融させた後5℃/minの速度で25℃まで冷却する。次いで、5℃/minの速度で昇温させ、その際の吸熱ピーク時の温度を融点とする。なお、吸熱ピークの測定にはセイコー電子工業社製、DSC200を用いた。

(平均孔径)

カルロエルバ社製水銀圧入式ポロシメータ220型を用いて測定する。

(空孔率)

比重計として東洋精機製作所製のDENSIMETER-Hを用い未延伸の積層フィルムの密度( $\rho_0$ )を求める。

次に、該積層フィルムから得られたセバレータの厚さ、面積および重量から該セバレータの見掛

け密度( $\rho_1$ )を求める。

そして、下記式(Ⅲ)により空孔率を算出する。

$$\text{空孔率}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_0}\right) \times 100 \quad \cdots (Ⅲ)$$

(SD特性)

第4図に示すように直径20mmの白金板電極1、1を対向させると共にその間にセバレータ2を配置し、シリコンゴム3、3をパッキンとし、更にポリテトラフルオロエチレン板4、4で全体を両側から締めつける。

電解液としてはプロピレンカーボネードとジメトキシメタンを同容量ずつ混合し、これにLiBF<sub>4</sub>を1mol/lの濃度になるように溶解せしめたものを使用し、これを電極1、1とポリテトラフルオロエチレン板4、4の間に充填されたPP製不織布5に含浸した。なお、図示を省略したが白金板電極には、抵抗計を接続し、電極とセバレータの間には薄型熱電対を配置した。

かような構造の測定セルを乾燥器中にセットし、5～7℃/minの速度で昇温させ、各温度における電気抵抗値を測定する。

電気抵抗は国洋電機工業社製の抵抗計、LCRメーターKC-533型を用い、1kHzの交流抵抗で測定し、下記式(Ⅳ)により換算した。

$$\text{電気抵抗} = \text{抵抗}(\Omega) \times \text{電極面積}(\text{cm}^2) \quad \cdots (Ⅳ)$$

## 実施例2

実施例1で用いたのと同じ積層フィルム(温度115℃で5分間加熱してアニーリングしたもの)に対し、第1表に示す条件で低温延伸および高温延伸を順次施し、10種類のセバレータ(試料1～10)を得た。なお、第1表中の温度の単位は「℃」、延伸率の単位は「%」である。

(以下、余白)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



第 1 表

試料	低温延伸		高温延伸	
	温度	延伸率	温度	延伸率
1	25	30	120	75
2	25	40	120	60
3	-15	10	115	110
4	-15	25	115	95
5	-15	50	115	90
6	60	30	110	110
7	60	50	110	100
8	60	70	110	90
9	0	20	120	130
10	50	20	120	130
11	25	30	120	150
12	25	50	140	100
13	25	50	95	100
14	115	50	120	100

これら各セバレータの諸特性を第2表に示す。  
下記第2表中の「抵抗」とはセバレータの温度25℃における抵抗値である。

第2表に併記する。該セバレータの特性から、延伸温度を本発明の方法に規定する範囲以外に設定すると、空孔率が低く、且つ電気抵抗の高いフィルムしか得られないことが判る。

なお、第2表中における空孔率、平均孔径、抵抗の単位は、「%」、「 $\mu\text{m}$ 」、「 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 」であり、SD開始温度および耐熱温度の単位はいずれも「℃」である。

(以下、余白)

なお、これら各セバレータのSD特性の図示は省略するが、いずれも約130℃付近で4～5桁の急激な抵抗値増大を示すと共に増大した抵抗値が約166℃付近まで維持され、そして、約166℃付近から抵抗値の減少を示し、優れたSD特性を有することが確認された。

#### 実施例3

アニーリングを施さない積層フィルムを用いること以外は実施例1と同様にしてセバレータ(試料11)を得た。このセバレータの特性を第2表に併記する。

このセバレータのSD特性を第2図に示す。この第2図からこのセバレータも優れたSD特性を有することが判る。

#### 比較例1

実施例1で用いたのと同じ積層フィルム(温度115℃で5分間加熱してアニーリングを施したもの)に対し、第1表に示す条件で低温延伸および高温延伸を順次施し、3種類のセバレータ(試料12～14)を得た。これらセバレータの特性を

第 2 表

試料	空孔率	平均孔径	抵抗	SD開始温度	耐熱温度
1	32	0.074	17.5	130	166
2	30	0.068	20.9	130	166
3	37	0.083	14.9	130	166
4	39	0.091	14.6	130	166
5	47	0.071	13.9	130	165
6	45	0.12	12.4	131	165
7	50	0.16	12.7	131	166
8	55	0.23	11.9	130	166
9	47	0.29	10.7	130	166
10	46	0.22	11.3	131	167
11	32	0.21	15.2	130	164
12	8	0.17	870	—	—
13	11	0.13	120	—	—
14	13	0.16	105	130	166

#### 実施例4

(積層フィルムの製造)

5種類の積層フィルム(試料15～19)を第3表

に示す樹脂を用いて、共押出法により成形する。  
試料15、18および19のPEは高密度PE、試料16のPEは低密度PE、試料17のPEは直鎖状低密度PEである。

なお、試料15～17は2層構造の積層フィルム、  
試料18は低融点樹脂層の両面に高融点樹脂層を形成した3層構造品、試料19は高融点樹脂層の両面に低融点樹脂層を形成した3層構造品である。

第 3 表

試料	高融点樹脂			低融点樹脂		
	材質	MI	融点	材質	MI	融点
15	PP	10	157	PE	5.5	134
16	PP	2.5	158	PE	0.3	113
17	PP	8	158	PE	3.0	126
18	PP	0.8	160	PE	0.3	134
19	PP	3	165	PE	0.4	132
20	PP	3	165	—	—	—
21	—	—	—	PE	0.3	134

これら積層フィルムを製造する際の条件は第4表に示すように設定した。第4表中における押出温度およびアニーリング温度、アニーリング時間

層厚さの単位は「℃」、「秒」、「μm」である。

第 4 表

試料	押出温度	アニーリング		層厚さ	
		温度	時間	高	低
15	195	110	10	20	10
16	210	100	30	21	11
17	200	105	30	18	11
18	240	120	10	10	14
19	210	110	10	10	13
20	230	145	5	27	—
21	190	110	10	—	28

(電池用セバレータの製造)

上記積層フィルムを用い延伸およびその後のヒートセット温度(ヒートセット時間はいずれも30秒である)の条件を第5表に示すように設定して作業し、電池用セバレータを得た。なお、第5表中における延伸温度およびヒートセット温度の単位は「℃」、延伸率の単位は「%」である。

(以下、余白)

第 5 表

試料	低温延伸		高温延伸		ヒートセット温度
	温度	延伸率	温度	延伸率	
15	20	20	120	110	115
16	—15	15	105	85	105
17	—5	10	115	120	105
18	25	30	120	130	115
19	25	30	120	120	115
20	25	20	140	100	135
21	25	20	115	100	110

これら電池用セバレータの特性を実施例1の場合と同様にして測定し、得られた結果を第6表に示す。

なお、これら各セバレータのSD特性の図示は省略するが、いずれも110～130℃付近で4～5桁の急激な抵抗値増大を生じ、そしてこの増大した値が165℃付近まで維持されると共に、165℃付近から抵抗値の減少を生じ、優れたSD特性を有することが確認された。

第 6 表

試料	空孔率	平均孔径	抵抗	SD開始温度	耐熱温度
15	45	0.38	14.2	129	155
16	33	0.21	27.6	113	157
17	38	0.26	22.3	125	156
18	48	0.42	11.0	131	165
19	42	0.36	12.5	131	165
20	41	0.10	13.5	155	167
21	43	0.62	14.2	130	140

比較例 2

MIおよび融点が第3表に示す値であるPP、PE(高密度品)を用い、第4表に示す条件により2枚の単層フィルムを溶融押出成形し、これらフィルムを第5表に示す条件により延伸およびヒートセットして2種類の単層多孔質セバレータ(試料20、21)を得た。

これらセバレータの特性を第6表に併記すると共に、そのSD特性を曲線A(試料20)およびB(試料21)として第3図に示す。

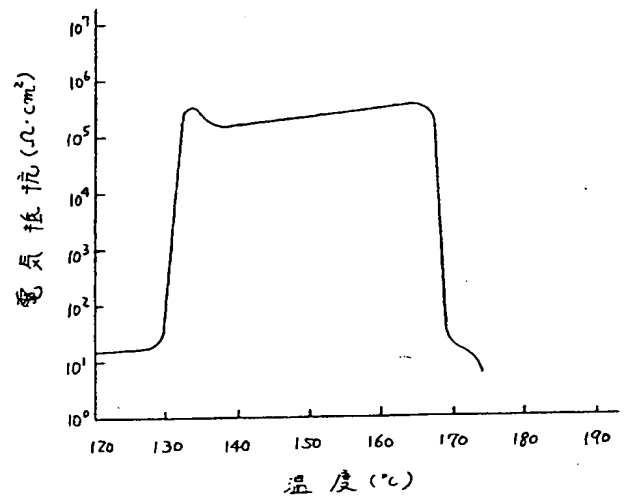
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明に係る方法により得られた電池用セバレータのSD特性を示すグラフ、第3図は比較例によって得られたセバレータのSD特性を示すグラフ、第4図はセバレータのSD特性を測定するための装置の概略を示す断面図である。

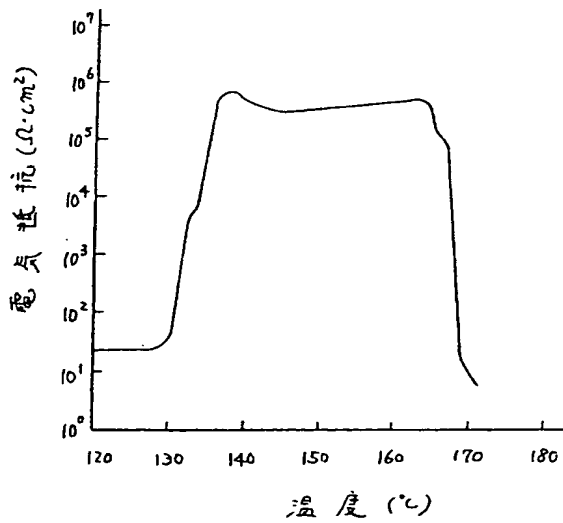
- 1 … 白金板電極                      2 … セバレータ  
3 … シリコンゴム

特許出願人  
日東電工株式会社  
代表者 鎌居五郎

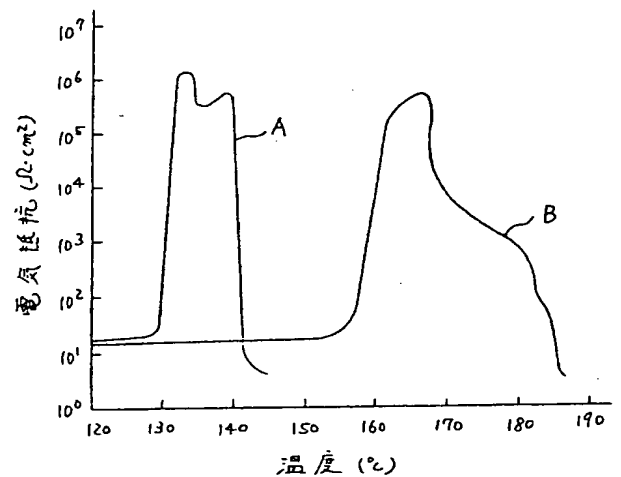
第1図



第2図

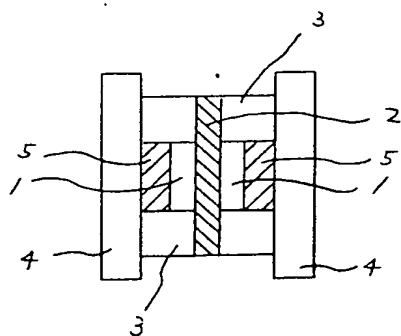


第3図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

第 4 図



- 1 --- 白金板電極      2 --- セパレータ  
3 --- シリコンゴム

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**